Série A, N° 2170
N° d'ordre :
3041

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN SADDY

1re THÈSE. — CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DE LA PHOTOLUMINESCENCE DU SULFURE DE ZINC.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 Décembre 1946 devant la Commission d'examen.

MM. PAUTHENIER..... *Président.*
M. CURIE ..... } *Examinateurs.*
LAVAL ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT GERMAIN

1947

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550017_0019

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : **SADDY.**
Prénom : **Jean.**

Date de la soutenance : 9 décembre 1946.
Numéro d'ordre : 3041. *Série A, n°* 2170.

SADDY (Jean). — Contributions à l'étude de la photoluminescence du sulfure de zinc. — *Paris*, Masson, 1947. In-8°, 42 p., 11 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1947. Série A 2170, N° 3041.

SADDY (Jean). — Contributions à l'étude de la photoluminescence du sulfure de zinc. — *Paris*, Masson, 1947. In-8°, 42 p., 11 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1947. Série A 2170, N° 3041.

SADDY (Jean). — Contributions à l'étude de la photoluminescence du sulfure de zinc. — *Paris*, Masson, 1947. In-8°, 42 p., 11 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1947. Série A 2170, N° 3041.

SADDY (Jean). — Contributions à l'étude de la photoluminescence du sulfure de zinc. — *Paris*, Masson, 1947. In-8°, 42 p., 11 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1947. Série A 2170, N° 3041.

Série A, N° 2170
N° d'ordre :
3041

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN SADDY

1re THÈSE. — CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DE LA PHOTOLUMINESCENCE DU SULFURE DE ZINC.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 Décembre 1946 devant la Commission d'examen.

MM. PAUTHENIER..... *Président.*
M. CURIE ..... } *Examinateurs.*
LAVAL ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

P. MONTEL.....	†	Théorie des fonctions.
L. BLARINGHEM ..	†	Botanique.
G. JULIA.....	†	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	†	Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY .	†	Petrographie.
A. DENJOY.....	†	Théorie des fonctions.
L. LUTAUD.....	†	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS.....	†	Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE	†	Electronique et Radioactivité.
M. JAVILLIER	†	Chimie biologique.
Robert LÉVY	†	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	†	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.....	†	Géologie.
P. PASCAL.....	†	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	†	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
E. ESCLANGON....	†	Astronomie.
Mme RAMART-LUCAS.	†	Chimie organique.
H. BÉGHIN	†	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH	†	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	†	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	†	Théories physiques.
CHRÉTIEN.....		Optique appliquée.
JOB.....	†	Chimie générale.
PRENANT.....	†	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	†	Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	†	Physiologie végétale.
GARNIER.....	†	Application de l'analyse à la géométrie.
PÉRÈS.....	†	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL.....	†	Chimie minérale.
LAUGIER.....	†	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	†	Technique Aéronautique.
M. CURIE.....	†	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD.....	†	Hautes températures.
CHAZY.....	†	Mécanique analytique.
H. GAULT.....	†	Chimie appliquée.
CROZE	†	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	†	Théories chimiques.
LANQUINE.....	†	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	†	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	†	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS.....	†	Mathématiques générales.
CHATTON.....	†	Biologie maritime.
AUBEL.....	†	Chimie biologique.
Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.	†	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	†	Botanique.
CABANNES.....	†	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	†	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	†	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	†	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	†	Zoologie.
MANGENOT.....	†	Biologie végétale.
P. AUGER.....	†	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	†	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	†	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.
COULOMB.....	†	Physique du Globe.
Melle COUSIN		Biologie animale (P. C. B.).
A. CHRÉTIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH		Evolution des êtres organisés.
CHATELET.....	†	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	†	Génétique.
WURMSER	†	Biologie physico-chimique
KASTLER.....		Physique.
BAUER.....	†	Chimie-Physique.
RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A Monsieur le Professeur Maurice CURIE,

Hommage de profonde reconnaissance.

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DE LA PHOTOLUMINESCENCE DU SULFURE DE ZINC

Par Jean SADDY

SOMMAIRE. — Dans la *première partie* de ce travail, j'étudie les *actions extinctrice et sensibilisatrice des métaux du groupe du fer sur la photoluminescence des sulfures de zinc à luminogène cuivre.*

En ce qui concerne l'*action extinctrice*, nous admettons, M. M. Curie et moi-même, que ce phénomène paraît devoir être rapporté à un transfert d'activation d'un centre luminescent excité (à base cuivre) à un centre comprenant un atome de fer, pour lequel la désactivation se produirait ensuite sous forme thermique, sans émission de lumière, les centres au fer n'étant, en effet, que peu ou pas luminescents. Cette hypothèse prend appui sur des mesures de photoconductibilité du sulfure de zinc phosphorescent à teneurs diverses en fer, cobalt ou nickel ; les résultats montrent que, aux basses concentrations en métaux étrangers, l'excitation du groupement luminogène persiste, alors que la luminescence est déjà très affaiblie. Un calcul permet d'évaluer aux environs de 130 Å l'ordre de grandeur des distances maxima de transfert dans le cas du cobalt, qui paraît être l'extincteur le plus puissant. Des essais effectués à la température de l'air liquide me permettent de penser que le transfert d'activation se fait au moment même où va s'effectuer le retour de l'électron de phosphorescence au centre luminogène, après qu'il a été extrait de son niveau de fixation momentanée dans le réseau.

J'ai incidemment comparé les spectres d'émission de luminescence des sulfures de zinc à luminogène cuivre avec ou sans addition de métaux du groupe du fer : il semble que la présence du fer modifie le spectre.

Je mets ensuite en évidence un phénomène qui n'avait pas encore été signalé : *la forte sensibilisation de l'action extinctrice des rayons de grande longueur d'onde provoquée par la présence de traces de fer, cobalt ou nickel dans le sulfure de zinc à luminogène cuivre.* Je définis « l'effet relatif d'extinction », j'étudie ses variations en fonction du temps pour chacun des produits expérimentés, et j'expose le mécanisme probable de cette action.

La *deuxième partie* de ce travail a pour objet la *comparaison expérimentale et la discussion, au point de vue de la théorie de la phosphorescence, des principaux types de formules proposés pour représenter le déclin*

naturel de la phosphorescence du sulfure de zinc à phosphorogène cuivre. Après avoir rappelé les principaux dispositifs expérimentaux utilisés et les théories développées antérieurement, je décris le photomètre à glaze-brooks et la méthode opératoire qui m'ont permis, par des mesures précises commencées dès le début du déclin et poursuivies jusqu'au seuil de visibilité, de mettre à nouveau à l'épreuve les différentes formules adoptées jusqu'ici : formules hyperboliques ou exponentielles, à un ou plusieurs termes. Les résultats obtenus indiquent que les formules à terme unique ne peuvent être utilisées pour un déclin prolongé. Pour une meilleure représentation, il faut en venir à une formule à termes multiples. Je montre que l'on peut utiliser concurremment la forme en somme de termes hyperboliques et la forme en somme de termes exponentiels du premier degré en t. Cependant, cette dernière forme me paraît préférable, car elle est en accord avec les théories actuellement admises pour le mécanisme du déclin de la phosphorescence : elle a, en particulier, l'avantage d'indiquer, au moins grossièrement, la répartition des durées de vie au cours du déclin. Je calcule cette répartition pour le sulfure de zinc que j'ai étudié, et je montre que ce ne sont pas les niveaux discrets de fixation momentanée des électrons de phosphorescence de moindre énergie qui sont les plus nombreux : la distribution a une allure statistique.

PREMIÈRE PARTIE

ACTIONS EXTINCTRICE ET SENSIBILISATRICE DES MÉTAUX DU GROUPE DU FER SUR LES SULFURES DE ZINC A LUMINOGÈNE CUIVRE

INTRODUCTION

L'action extinctrice des traces de fer introduites accidentellement lors de la préparation des sulfures phosphorescents est un phénomène bien connu de tous ceux qui se sont occupés de ces composés.

Pour préparer le sulfure de zinc, on sait que l'on opère par précipitation à partir de produits très purifiés. Après lavage et séchage, on obtient une matière cornée que l'on broie, puis que l'on calcine à l'abri de l'air vers 1 100°.

Si l'on calcine sans addition de luminogène, on a une masse blanche sans phosphorescence bien marquée ou avec une phosphorescence vert-bleu assez fugace sur laquelle se détachent des points noirs et des points très lumineux ; les premiers sont dus à des particules toxiques pour la phosphorescence, particulièrement des particules de fer ; les points brillants correspondent à des poussières cuprifères.

Les unes et les autres sont toujours répandues dans l'atmosphère des laboratoires.

Si l'on calcine après addition d'un luminogène convenable, par exemple quelque 1/100000 de cuivre, on obtient une intense et durable phosphorescence verte ; mais la masse présente encore des régions noires dues au fer, si l'on n'a pas eu soin d'appliquer « la technique pasteurienne de l'asepsie » (1).

Les sulfures alcalino-terreux phosphorescents présentent également ces phénomènes : c'est ainsi que Lenard (2) signale la nécessité de vérifier, au moyen de la réaction au ferro-cyanure de potassium, l'absence de fer dans le carbonate de calcium servant à la préparation du sulfure de calcium ; pour un carbonate de calcium qui donnait à peine cette réaction, la somme de lumière (après calcination en présence de soufre et de luminogène bismuth 2/10000) n'atteignait que 77 au lieu de 100 dans le cas où l'on avait éliminé le fer. Une réduction analogue était obtenue par addition, au sulfure pur, de 4.10^{-6} g. de fer par g. de sulfure.

Les mêmes faits se retrouvent avec le nickel et le cobalt. R. Coustal (3) range le fer, le cobalt et le nickel parmi les cinq métaux « hyperactifs » pour le SZn, les deux autres métaux étant les phosphorogènes bien connus, cuivre et manganèse. On sait que Coustal obtient par auto-réaction du zinc et du soufre, sans addition de métal étranger, un produit très luminescent ; on n'est pas fixé d'ailleurs sur la nature des centres luminescents de ce sulfure de zinc ainsi préparé. En ajoutant, avant l'auto-réaction, du chlorure de fer, de nickel ou de cobalt, il observe aussi que ces éléments agissent comme poisons de la phosphorescence.

La sensibilité du sulfure de zinc au nickel est du même ordre que celle du fer (10^{-6}), le cobalt serait un « hyperactif » plus puissant encore (sensibilité 10^{-7}, supérieure à celle de l'analyse spectrale).

Je ferai incidemment remarquer que la notion d' « hyperactivité » se rattache à la possibilité de pénétration de ces atomes hyperactifs dans le réseau cristallin du sulfure de zinc. Cette dernière question a fait l'objet d'une série de travaux (1). On a notamment comparé à ceux du zinc et des métaux alcalino-terreux les diamètres atomiques ou ioniques (Goldschmidt, Pauling) des métaux étrangers ajoutés, sans pouvoir tirer des conclusions précises ; dans bien des cas, il y a influence de l'impureté introduite lors de la calcination alors que le diamètre ionique de cette impureté est plus grand que celui du métal du réseau. Si nous envisageons ici les diamètres ioniques, Goldschmidt indique :

Fe^{++} = 1,66.10^{-8} cm. Co^{++} = 1,64.10^{-8} cm. Ni^{++} = 1,56.10^{-8} cm.

alors que le diamètre ionique pour le Zn^{++} est de 1,66.10^{-8} cm.

Tous ces nombres sont du même ordre et cela n'exclut pas la

possibilité d'une pénétration ; d'autant plus que pour Cu^{++} le diamètre ionique est de $1{,}92.10^{-8}$ cm., et que sa pénétration est indiscutable dès que la température atteint quelques centaines de degrés (1).

CHAPITRE PREMIER

Action extinctrice des métaux du groupe du fer sur les sulfures phosphorescents.

Si le fait de l'action extinctrice des métaux du groupe du fer sur les sulfures phosphorescents est signalée depuis un certain temps, on n'en avait pas encore donné une explication satisfaisante, et même, semble-t il, on n'avait pas recherché cette explication. La notion d'hyperactivité de Coustal n'explique pas l'extinction. Lenard (2) pense que dans une substance luminescente l'atome de fer occupe la place des centres de phosphorescence ; il faudrait envisager un déplacement du cuivre par le fer dans ces centres, d'une manière analogue au phénomène chimique classique.

Nous appuyant sur la théorie de J. et F. Perrin sur les transferts d'activation dans les solutions fluorescentes, nous avons pensé, M. Maurice Curie et moi-même (5), que *le curieux phénomène de l'extinction de la luminescence des sulfures par les métaux du groupe du fer paraît devoir être rapporté à un transfert d'activation d'un centre luminescent excité (à base de cuivre) à un centre comprenant un atome de fer pour lequel la désactivation se produirait ensuite sans émission de lumière ;* les centres au fer, en effet, ne sont que peu ou pas luminescents comme l'ont montré de nombreuses observations, en particulier celles rapportées au début de cet exposé.

Dans les luminescences en milieu solide, des phénomènes de transfert d'activation existent naturellement comme dans les solutions fluorescentes et leur importance nous apparaît même de plus en plus grande. Déjà, G. Urbain et P. Lenard rapportent certaines observations curieuses qui doivent s'expliquer par un mécanisme de ce genre. Un premier exemple net a été donné par R. Thomaschek (6), qui montra que la photoluminescence du SrS(Sm) — sulfure de strontium à luminogène samarium — se trouve très augmentée par l'addition de gadolinium. De même, S. Rothschild (7) indique notamment que, dans un CaS(Sm), l'addition de traces de bismuth confère au produit une excitabilité très grande à la lampe à incandescence, avec émission du spectre caractéristique du samarium, alors que sans bismuth le CaS(Sm) ne s'excite que fort mal avec la même source, dont l'émission ultra-violette est faible.

De même, l'excitation de la phosphorescence de longue durée des sulfures alcalino-terreux et du sulfure de zinc paraît bien mettre aussi en jeu des transferts d'énergie entre le diluant et l'impureté luminogène (8).

Nous avons cherché à vérifier par des mesures de photoconductibilité notre hypothèse sur le mécanisme d'extinction par transfert d'activation.

L'excitation de la phosphorescence des sulfures est liée à une ionisation du luminogène qui apparaît dans les mesures d'émission photoélectrique extérieure et de photoconductibilité interne dans les sulfures alcalino-terreux. Dans le sulfure de zinc, il n'y a pas d'effet photoélectrique extérieur, mais on peut mettre très facilement en évidence l'effet de photoconductibilité interne ; cet effet correspond principalement au déplacement d'électrons détachés par l'excitation et portés dans les bandes de conductibilité du réseau cristallin ; ces bandes sont formées par des niveaux énergétiques supérieurs communs aux divers ions de ce réseau, selon la conception due initialement à A. H. Wilson (2) et qui sert de base aux théories modernes sur les semi-conducteurs. L'étude de ces phénomènes de photoconductibilité et de photoélectricité est évidemment des plus précieuses pour l'étude de la phosphorescence.

Mesures de photoconductibilité de SZn phosphorescent à teneurs diverses en métaux étrangers. — Dans une première série d'essais, nous avons opéré par la méthode si élégante et pratique de Coustal et Prevet : auto-réaction du zinc et du soufre purs, en présence d'acide borique comme fondant et régulateur de la réaction. Le mélange, en proportion équimoléculaire, de zinc métal en poudre très fine et de soufre en poudre est additionné de 5 o/o d'acide borique, les métaux étrangers étant ajoutés à l'état de chlorures avant la réaction ; on dispose le tout dans un creuset largement ouvert, on place au centre un petit noyau d'amorçage formé du mélange Zn + S sans acide borique, on allume avec une flamme ; la réaction est très violente et pour ainsi dire instantanée. Le sulfure de zinc formé est débarrassé de son acide borique (extraction à l'acétone dans un appareil Soxhlet), puis soigneusement lavé et séché.

Pour mesurer la conductibilité, on dispose le sulfure de zinc dans une longue rainure de 1 mm. de large et de 1 mm. de profondeur, constituée par deux petites barres de fer fixées parallèlement l'une à l'autre sur une base d'ambre. L'un des bords de la rainure est en communication avec la tension (200 volts environ) et l'autre bord avec un électromètre. Le sulfure de zinc est insolé à refus avant la mise à la tension, et la mesure de conductibilité est faite sous l'éclairement ; on observe la vitesse de dérive du spot sur la règle. Le courant se polarisant assez rapidement, on a soin d'opérer dans des

conditions aussi semblables que possible. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau ci-dessous, où sont désignées par :

c, la concentration en métal étranger (en gramme par gramme de ZnS).

C, la conductibilité sous la lumière totale d'un arc mercure-verre.

C′, la conductibilité en interposant un verre de Wood (transparence 0,36 μ).

$\mathfrak{I}$, les intensités relatives de luminescence sous l'arc.

TABLEAU I

Intensités relatives du courant de conductibilité et intensités relatives de luminescence

Métaux ajoutés	Concentration c	Conductibilités		Luminescences $\mathfrak{I}$
		C	C′	
Aucun (étalon) . .	0	1	1	1
Plomb (sans action).	10^{-5}	0,89	0,85	1
	10^{-4}	0,91	0,89	1
	10^{-3}	0,80	0,90	1
Fer	10^{-5}	0,84	1,10	0,60
	10^{-3}	0,32	0,27	très faible ou nulle
Cobalt	10^{-6}	0,95	1,00	0,60
	10^{-5}	1,07	1,07	0,13
	10^{-4}	0,52	0,35	très faible ou nulle
	10^{-3}	0,99	0,09	*id.*

Remarques. — 1. La conductibilité C′ était environ le tiers de la conductibilité C.

2. Les intensités de phosphorescence mesurées une minute après l'excitation avaient sensiblement les mêmes valeurs relatives que les intensités $\mathfrak{I}$. La conductibilité dans l'obscurité est toujours relativement très faible, même pour les produits à la concentration 10^{-3} ; la correction en a été faite.

3. Le cobalt paraît bien être un extincteur plus puissant que le fer. Nous verrons plus loin que le nickel est un extincteur aussi efficace que le cobalt.

Ainsi donc, aux basses concentrations en cobalt ou fer l'ionisation existe toujours — c'est-à-dire que l'excitation du groupement luminogène persiste — alors que la luminescence est déjà très affaiblie. Il ne s'agit donc pas vraisemblablement d'un simple déplacement par le cobalt ou par le fer du métal actif du centre luminogène.

Ce n'est qu'aux fortes concentrations en cobalt ou fer que la conductibilité baisse, mais alors le produit prend une teinte grisâtre, devient plus absorbant, et l'excitation des centres luminogènes doit être, de ce fait, très affaiblie.

Dans une deuxième série d'essais, je me suis proposé de vérifier et de confirmer ces résultats, en opérant cette fois-ci avec du sulfure de zinc phosphorescent préparé selon la technique habituelle, c'est-à-dire par calcination du sulfure de zinc *en présence de phosphorogène cuivre* avec addition, bien entendu, des métaux du groupe du fer ; j'ai étudié également l'influence de l'addition de nickel qui n'avait pas été considérée dans les essais précédents.

Le phosphorogène cuivre était incorporé au sulfure de zinc pulvérulent (à raison de $7 . 10^{-5}$ g. de cuivre par gramme de SZn) sous forme de sulfate de cuivre en dissolution dans l'eau distillée. On ajoutait également un mélange en quantités égales de sulfate de sodium, de chlorure de sodium, et de chlorure de baryum, destiné à jouer le rôle de fondant lors de la calcination et à favoriser ainsi la formation des centres phosphorescents. La pâte était rendue bien homogène, puis portée à 100° dans une étuve jusqu'à dessiccation ; la substance obtenue, réduite en poudre, était mise dans un creuset en quartz ; celui-ci, recouvert d'une plaque de quartz, était placé dans un creuset de quartz plus grand où il était complètement entouré de sulfure de zinc fortement tassé, isolant ainsi la substance de l'extérieur. L'ensemble était introduit dans un four préalablement porté à 1 100° ; la calcination durait une heure. On laissait enfin la substance se refroidir lentement dans le four éteint.

Les résultats, dont les principaux sont groupés dans le tableau ci-dessous, confirment les premières expériences de conductibilité faites sur le sulfure de zinc préparé par la méthode d'auto-réaction de Coustal (tableau II).

Tableau II

Intensités relatives du courant de conductibilité et intensités relatives de luminescence			
Métaux ajoutés	Concentration (dans 1 g. de sulfure)	Conductibilités en lumière de Wood	Luminescences en lumière de Wood
Aucun	0	1	1
Fer	5.10^{-5}	0,86	0,25
Cobalt	5.10^{-6}	0,90	0,25
Nickel	5.10^{-6}	0,90	0,20

Explication du phénomène de l'extinction par les transferts d'activation. — Dans cette explication, nous admettons que l'énergie d'activation du centre luminogène peut être transférée à une molécule dans laquelle est engagé un ion de fer, cobalt ou nickel, ou à un de ces ions mêmes.

Les métaux du groupe du fer sont, comme on le sait, des métaux à sous-groupe électronique interne incomplet ; les électrons internes sont liés au noyau par un couplage presque aussi lâche que les électrons périphériques. Il est bien connu que ces métaux peuvent absorber des quanta de lumière visible.

A. A. Guntz a d'ailleurs attiré l'attention sur le rôle spécial que paraissent avoir dans la luminescence des sulfures les éléments de transition de la classification de Mendeleïeff. Dans le cas des solutions fluorescentes, la possibilité d'un transfert d'activation entre molécules différentes a été mise en évidence par J. Perrin (10) : il suffit que les bandes d'absorption des différentes molécules soient voisines, ce qui correspond à des fréquences d'activation peu différentes, à la résonance.

Nous avons, pour plus de sûreté, vérifié par spectrographie que les sulfures de zinc au fer, au nickel, ou au cobalt présentent une forte absorption dans les régions spectrales d'excitation du sulfure de zinc exempt d'addition extinctrice (violet et début d'ultra-violet). Ces produits pulvérulents étaient placés dans des petites cuves à faces parallèles (d'une épaisseur de quelques dixièmes de millimètre) fortement éclairées et l'on utilisait un spectrographe très lumineux.

Cherchons maintenant à évaluer approximativement les distances maxima de transfert. Le produit qui s'est révélé le plus sensible est celui contenant du cobalt à la concentration de 1.10^{-6} g. de cobalt par gramme de sulfure de zinc ; l'intensité de luminescence de la substance était réduite aux 6/10 de sa valeur en l'absence de cobalt (voir tableau I) ; la perte pour la somme de lumière doit être voisine également de 4/10 (voir remarque 2 du même tableau).

1 cm^3 de sulfure de zinc pèse sensiblement 4 g. ; il contient 4.10^{-6} g. de cobalt, soit environ $\frac{4.10^{-6}.6.10^{23}}{60} = 4.10^{16}$ atomes réels de cobalt. Soit alors x la distance maximum de transfert ; la luminescence est éteinte, du fait du transfert, dans le volume :

$$4.10^{16}.\ \frac{4}{3}\pi x^3 = 1{,}6.10^{17}x^3$$

et l'on a sensiblement :

$$\frac{1{,}6.10^{17}x^3}{1} = \frac{1-0{,}6}{1} = 0{,}4$$

$$x = 130\ \text{Å}.$$

Ainsi, cette protection s'effectue au travers de plusieurs dizaines de mailles du réseau. Remarquons que, en ce qui concerne les distances de transfert à envisager pour la fluorescéine en solution aqueuse, on est conduit, par l'étude de la baisse du rendement avec la concentration, à envisager des distances de transfert de l'ordre de 80 Å. Il semble donc que, dans le phénomène d'extinction des sulfures phosphorescents par les métaux du groupe du fer, on assiste à des transferts sur des distances encore plus grandes.

Comme nous l'avons déjà dit, le simple transfert d'énergie du centre luminogène excité à un centre de fer, cobalt ou nickel, suffit à expliquer l'extinction, car, comme l'ont montré Lenard et d'autres expérimentateurs, ces derniers centres sont peu ou pas photoluminescents. La désactivation ultérieure de ces centres se ferait sous forme thermique, mettant par exemple en jeu une succession de niveaux entraînant des émissions de quanta de faibles fréquences.

La question se pose de savoir à quel moment s'effectue le passage de l'énergie du centre luminescent au centre d'extinction. Le plus normal est d'admettre que ce transfert se fait au moment même où va s'effectuer le retour de l'électron de phosphorescence au centre luminogène, après qu'il a été extrait de son niveau de fixation momentanée dans le réseau. A ce moment, l'énergie d'activation du centre luminogène passe au centre extincteur et le centre luminogène reprend son état normal. J'ai fait des essais dans l'air liquide qui semblent confirmer ce point particulier :

On sait que lorsqu'on insole à la lumière de Wood, au travers d'un vase de Dewar non argenté, du sulfure de zinc maintenu à la température de l'air liquide, ce sulfure présente une belle luminescence brève ; mais en masquant la lumière excitatrice, on n'observe pas de phosphorescence durable. Si l'on sort le sulfure de l'air liquide et qu'on le laisse se réchauffer sans réinsolation, il y a une émission lumineuse intense : c'est un phénomène de thermoluminescence ; tout se passe comme si, aux basses températures, les électrons de photoluminescence brève pouvaient seuls revenir sur leur niveau de départ.

Or, si l'on compare les intensités de luminescence brève dans l'air liquide pour le ZnS(Cu) et le ZnS(Cu + Fe) d'une part, et d'autre part les intensités de thermo-luminescence après réchauffement pour ces mêmes sulfures, on trouve que ces deux intensités sont sensiblement réduites dans le même rapport et cela pour des temps très variables avant le réchauffement ; ceci paraît impliquer que la désactivation se produit au moment du retour à l'état normal du centre luminogène, car, sans cela, on devrait avoir pour le sulfure au fer une émission de thermoluminescence beaucoup plus réduite que l'émission de luminescence brève.

J'ai voulu rechercher s'il y avait des différences entre les spectres d'émission de luminescence des ZnS(Cu) avec ou sans addition de métaux du groupe du fer. On sait que ces spectres d'émission des sulfures phosphorescents sont très étalés ; les bandes, très diffuses, ont des largeurs de plusieurs centaines d'angströms et les limites sont très difficiles à préciser.

La largeur considérable de ces bandes d'émission tient à de multiples causes, notamment au fait que les centres luminescents sont placés dans le champ électrique intense interionique du réseau dans des conditions qui ne sont pas d'ailleurs identiques pour tous les centres ; les niveaux énergétiques externes s'en trouvent fortement modifiés ; mais les énergies d'oscillations atomiques interviennent aussi, qui ne sont pas nettement quantifiées à cause des interactions avec les atomes voisins.

Dans le cas actuel, il semble bien qu'il y ait des changements nets dans les spectres d'émission par l'adjonction de fer. Ce serait évidemment l'importance des interactions entre les centres luminogènes et les centres extincteurs au fer qui pourrait varier avec les longueurs d'onde le long de la bande d'émission.

CHAPITRE II

Action sensibilisatrice aux rayons rouges et infra-rouges des métaux du groupe du fer sur les sulfures phosphorescents.

J'ai constaté que la présence de traces de fer, nickel, cobalt dans le ZnS *avant la calcination, outre l'effet d'affaiblissement de l'éclat de luminescence qui vient d'être étudié, produit aussi une forte sensibilisation à l'action extinctrice des rayons de grande longueur d'onde.* Ce fait, accompagnant la présence des métaux du groupe du fer, n'avait pas encore été signalé.

Mes observations ont porté principalement sur certains produits à teneurs en fer, nickel ou cobalt relativement faibles, ayant servi dans l'étude précédente :

ZnS(Cu + Fe) à 7.10^{-5} g. de cuivre et 5.10^{-5} g. de fer par gramme de sulfure ;

ZnS(Cu + Co) à 7.10^{-5} g. de cuivre et 5.10^{-6} g. de cobalt par gramme de sulfure ;

ZnS(Cu + Ni) à 7.10^{-5} g. de cuivre et 5.10^{-6} g. de nickel par gramme de sulfure.

Tous ces produits présentent encore une assez belle luminescence à la lumière de Wood ; mais si l'on cherche à les exciter à l'aide d'une lampe à incandescence riche en radiations rouges, on constate que les intensités initiales de luminescence sont très faibles (tableau III) :

Tableau III

Produits	Intensités sous lumière Wood	Intensités sous lumière blanche
ZnS (Cu,Fe).	0,25	0,02
ZnS (Cu,Co).	0,25	0,02
ZnS (Cu,Ni).	0,20	0,02

Pour éclaircir ce phénomène, je me suis proposé tout d'abord de tracer les courbes de déclin de luminescence de ces produits excités à saturation par la lumière de Wood, d'une part sans faire agir les rayons rouges et, d'autre part, sous l'action constante d'un faisceau de rayons de longueurs d'onde s'étendant entre 0,71 μ et 0,64 μ. La source de lumière rouge était une lampe à incandescence masquée par un verre-écran fortement chargé en oxyde de cuivre. La faible diffusion de cette lumière rouge sombre par les sulfures n'intervenait pas d'une manière appréciable dans les mesures et il fut inutile de l'éliminer par un écran.

J'ai étudié, en même temps que les sulfures de zinc à additions étrangères dont je viens de parler, un sulfure de zinc à 7.10^{-5} g. de cuivre (par gramme de sulfure de zinc) sans addition étrangère et préparé dans les mêmes conditions que les autres.

Les mesures d'intensités de phosphorescence ont été faites à l'aide d'un photomètre spécial à glazebrooks permettant de juxtaposer parfaitement à une large plage de sulfure de zinc la plage étalon à éclairement variable ; son fonctionnement s'est montré des plus satisfaisants pour une période de déclin s'étendant entre 1/2 minute et plusieurs heures. Cet appareil et son mode d'utilisation seront décrits dans la deuxième partie de ce travail ; j'exposerai à ce moment les conclusions que j'en ai tiré relativement à la loi et aux formules représentatives du déclin.

Les très nombreuses mesures que j'ai faites ont naturellement montré que le déclin de la phosphorescence était, pour une même substance, rendu plus rapide par la présence de lumière rouge, et ceci aussi bien pour le produit sans addition métallique que pour les autres.

L'étude du déclin permet de préciser le phénomène de la sensi-

bilisation à l'action extinctrice des rayons rouges. Je suis amené à définir, pour cela, ce que nous pourrons appeler « l'effet relatif d'extinction ».

L'effet relatif d'extinction par le rouge et l'infra-rouge à l'instant t est le rapport e de la somme de lumière qui disparaît pendant le temps dt sous l'action des rayons infra-rouges à la somme de lumière émise sans action des rayons infra-rouges. On a :

$$e = \frac{\mathfrak{I}dt - \mathfrak{I}'dt}{\mathfrak{I}dt} = 1 - \frac{\mathfrak{I}'}{\mathfrak{I}} .$$

La représentation linéaire des déclins en log tg $(\theta - \theta_0)$ et log $(t + a)$, telle que je l'exposerai dans la deuxième partie, rend particulièrement facile le calcul de $\mathfrak{I}'/\mathfrak{I}$ à différents instants : à chaque temps t correspond sur chaque droite une valeur θ qui permet le calcul de $\cos^2\theta$ et de l'intensité à cet instant.

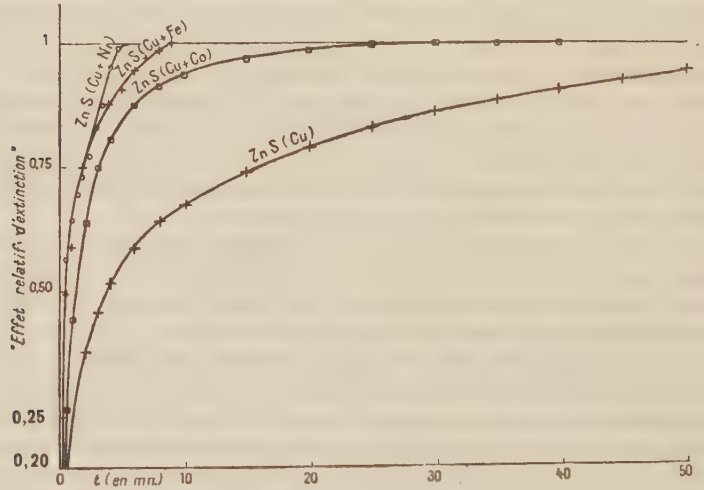

Fig. 1.

La figure 1 indique les variations de e en fonction du temps pour les quatre produits expérimentés.

Dans l'examen de ces courbes, il ne faut pas oublier que la concentration en fer est 10 fois plus grande que la concentration en nickel ou en cobalt. On retrouve encore ici pour l'effet relatif d'extinction par l'infra-rouge une action plus grande du nickel et du cobalt que

du fer, comme pour la réduction de l'excitation de la luminescence par les ultra-violets.

Rappel des actions des radiations de grande longueur d'onde sur les sulfures phosphorescents. — On sait que les radiations rouges et infra-rouges produisent sur les sulfures phosphorescents un curieux effet d'augmentation momentanée de la luminescence suivie d'une rapide décroissance. On peut montrer très directement que les radiations infra-rouges agissent non seulement comme accélératrices mais aussi comme extinctrices, en concentrant un faisceau infra-rouge en une tache de quelques millimètres de diamètre au milieu d'une large plage de sulfure placée dans un faisceau excitateur de lumière de Wood. Dans ces conditions, on observe avec tous les sulfures phosphorescents une tache noire sur un fond d'une belle luminosité : ce qui démontre bien qu'il n'y a pas seulement accélération, mais aussi extinction. L'effet d'accélération se met en évidence en déplaçant la plage de sulfure : il apparaît une plage lumineuse suivie d'une traînée très sombre après le passage des rayons infra-rouges.

En ce qui concerne l'accélération, on admet qu'elle est simplement due à l'extraction par les rayons de faible fréquence des électrons de phosphorescence libérés par l'excitation et momentanément fixés sur les niveaux discrets du réseau.

L'effet d'extinction semble résulter d'une action perturbatrice sur les électrons des atomes de soufre, ce qui modifie le champ au voisinage des centres luminogènes (11).

Explication proposée pour l'action sensibilisatrice aux rayons rouges et infra-rouges des métaux du groupe du fer sur les sulfures phosphorescents. — Dans les mesures précédentes, le flux du rayonnement rouge et infra-rouge utilisé était assez faible pour que la décroissance de la phosphorescence puisse être suivie pendant un temps suffisamment prolongé ; il en résultait que l'effet d'accélération par les rayons rouges et infra-rouges était masqué par le déclin normal ; il provoquait simplement une diminution de l'effet relatif d'extinction, qui n'atteint sa valeur maximum que lorsque l'effet d'accélération devient négligeable.

D'ailleurs, les transferts d'activation aux atomes de fer, nickel ou cobalt diminuent cet effet d'accélération. C'est très probablement la raison pour laquelle l'effet relatif d'extinction atteint plus rapidement son maximum pour les sulfures au fer, nickel ou cobalt que pour le produit sans addition.

Le fait que l'effet relatif d'extinction atteint rapidement son maximum pour les sulfures contenant les métaux du groupe du fer expli-

que bien que ces produits soient faiblement luminescents en lumière blanche, étant donné, d'une part, la forte proportion de radiations de grande longueur d'onde existant dans cette lumière et, d'autre part, l'effet extincteur particulièrement élevé de ces radiations sur ces sulfures.

Étude comparative des actions des différentes radiations d'un spectre continu sur les ZnS(Cu) avec ou sans addition de métaux du groupe du fer. — Si l'on projette un spectre continu sur une surface enduite d'un sulfure phosphorescent quelconque, préalablement insolé, toute la région recevant les radiations peu réfrangibles est éteinte ; cette action extinctrice se fait d'ailleurs sentir jusqu'au voisinage des régions d'excitation, vers le violet et l'ultra-violet. Mais on constate l'existence dans l'infra-rouge de deux maxima d'action. Ce phénomène résulte, comme nous l'avons vu ci-dessus : *a*) d'un effet accélérateur de la phosphorescence suivi d'une rapide décroissance (ceci, dès le début de l'action des rayons rouges et infra-rouges) ; *b*) d'un effet extincteur direct, responsable en particulier, d'après Lenard, des maxima d'action.

J'ai comparé les sulfures que j'étudiais, en utilisant comme source l'arc au charbon et comme système dispersif un prisme au sulfure de carbone. Les substances étaient insolées pendant 5 minutes, puis soumises à l'action du spectre pendant 30 secondes ; on les mettait ensuite au contact d'une plaque sensible panchromatique. Les positifs des clichés ainsi obtenus n'indiquent pas de différences sensibles, qu'il y ait ou non addition de fer, cobalt ou nickel.

Ceci est en accord avec l'hypothèse de transfert d'activation du centre luminogène au centre comportant le métal extincteur : *a*) l'énergie nécessaire à l'extraction de l'électron perturbé hors de son niveau de fixation momentanée dans le réseau devant être la même quelle que soit la nature du centre, à base de cuivre ou de fer, qui capte ensuite cet électron pour le retour à l'état normal ; *b*) l'effet d'extinction résulte d'une action directe des rayons rouges et infra-rouges sur des atomes de soufre.

DEUXIÈME PARTIE

COMPARAISON EXPÉRIMENTALE PRÉCISE ET DISCUSSION DES PRINCIPAUX TYPES DE FORMULES PROPOSÉS POUR LA LOI DE DÉCLIN NATUREL DE LA PHOSPHORESCENCE DU SULFURE DE ZINC A PHOSPHOROGÈNE CUIVRE

CHAPITRE PREMIER

Rappel des principales théories proposées pour la phosphorescence.

Le déclin naturel de la phosphorescence avec le temps a fait l'objet de nombreux travaux et bien des théories ont été émises à ce sujet. J'ai voulu mettre à nouveau à l'épreuve, par des mesures précises commencées dès le déclin et poursuivies jusqu'au seuil de visibilité, les différentes formules proposées, en opérant sur du sulfure de zinc à luminogène cuivre.

Edm. Becquerel (12), qui fit les premiers travaux importants sur la question, supposait que la lumière excitatrice provoquait la formation dans la substance d'un composé instable et que celui-ci se détruisait ultérieurement avec émission de lumière et retour à l'état chimique initial. Cette théorie photochimique de la phosphorescence a été reprise et développée par Wiedemann et Schmidt (13) et par Debierne (14) ; mais elle a le défaut de ne pouvoir donner un schéma simple et clair du mécanisme de l'absorption et de l'émission de lumière par les molécules luminescentes.

J. et F. Perrin (15) partent de la notion de « molécules actives » imaginée par Arrhenius pour rendre compte du processus des réactions chimiques. Ils supposent que certaines molécules absorbent un quantum d'énergie radiante et sont amenées ainsi dans un état activé. Elles peuvent, dans certains cas, revenir spontanément, sans aucun secours extérieur, à leur état normal, avec émission d'un quantum lumineux : il y a alors fluorescence. Mais les molécules activées peuvent, dans d'autres cas, retomber dans un nouvel état stable différent du premier, d'où elles ne sont tirées que par absorption d'un quantum d'énergie assez faible pour être emprunté à l'agitation moléculaire ou à la radiation isotherme correspondant à la température du corps : on a ainsi une sorte de « fluorescence retardée »,

qui est la phosphorescence. J. et F. Perrin ne font aucune hypothèse précisant la nature de l'état activé.

P. Lenard et Sem Seeland (16) ont, les premiers, donné une théorie électronique de la luminescence en utilisant le schéma atomique de Rutherford-Bohr. Pendant la calcination nécessaire à la préparation de la substance phosphorescente, il se formerait des centres luminogènes de constitutions et de tailles très variables où seraient associés en une sorte de complexe le luminogène et les éléments du diluant et du fondant. La radiation excitatrice apporterait l'énergie nécessaire au détachement d'un électron d'un atome luminogène du centre (Cu, par exemple). Cet électron serait capté par un atome voisin (S, O, Se, etc.), et les deux ions ainsi formés constitueraient une « paire polarisée » ; le centre serait alors excité. Sous l'influence de l'agitation thermique du centre, l'électron serait libéré, et son retour à sa place initiale s'effectuerait avec émission d'énergie de luminescence. Pour expliquer la longue durée d'émission de phosphorescence, Lenard est amené à supposer que les centres ont des vies moyennes différentes ; il admet que l'agitation thermique a d'autant moins d'action sur le centre que celui-ci est plus gros : d'où la nécessité d'envigager une très grande variété de centres.

Maurice Curie (11) a introduit dans les conceptions de Lenard la théorie des niveaux énergétiques et a montré qu'il était inutile de supposer une variété pour ainsi dire infinie de centres différents. Les électrons détachés du centre luminogène par l'excitation sont soumis au champ électrique existant entre les ions du réseau cristallin ; par suite de leur faible vitesse, ils sont rapidement arrêtés et se fixent sur des niveaux discrets d'hétérogénéité. Le retour spontané étant impossible, il est nécessaire qu'intervienne un apport d'énergie de l'extérieur par l'intermédiaire d'un choc ou d'un rayonnement. La probabilité de retour dépendra donc de la température, et aussi du temps écoulé depuis la fin de l'excitation, car les électrons fixés sur les niveaux d'hétérogénéité les moins profonds sont libérés avant les autres.

Dans ces conditions, on ne peut s'attendre à ce que les lois de déclin de l'intensité de la phosphorescence en fonction du temps puissent se représenter par des formules restant assez précises et générales tout en conservant des formes simples.

On a souvent admis, comme assez convenablement représentative des résultats expérimentaux, la formule proposée par Edm. Becquerel :

$$\mathfrak{I} = \frac{1}{(a + bt)^2} .$$

On l'obtient théoriquement en supposant le détachement complet des électrons, suivi de leur recombinaison avec un centre ionisé quelconque.

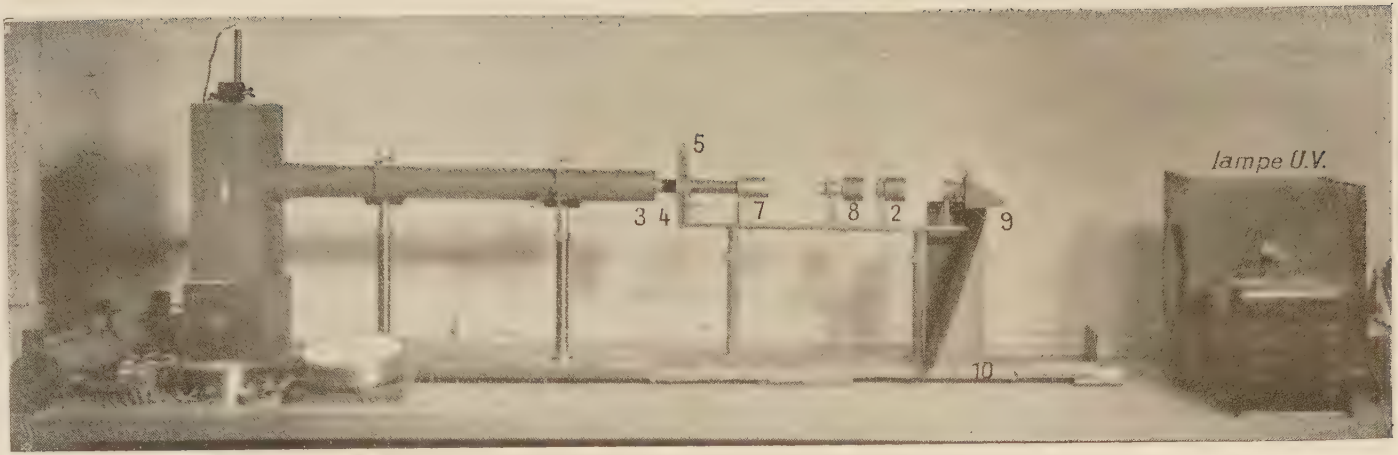

Fig. 4
(voir légende de la fig. 2).

Masson et Cie, Éditeurs

Soit, en effet, n le nombre d'électrons ou de centres ionisés présents à l'instant t. Le nombre dn d'électrons se recombinant chacun à un centre est, à la fois, proportionnel au nombre n d'électrons encore détachés à l'instant t, au nombre n de centres ionisés, et à l'intervalle de temps dt :

$$dn = -\alpha n^2 dt.$$

D'où :

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha t.$$

Et :

$$\mathcal{J} = -k\frac{dn}{dt} = \frac{k\alpha}{\left(\frac{1}{n_0} + \alpha t\right)^2}$$

qui est la forme proposée par Edm. Becquerel.

Mais ce calcul n'est justifiable que pour le début du déclin, c'est-à-dire quand il reste encore dans les bandes de conductibilité (bandes énergétiques communes aux ions du réseau) un nombre d'électrons libres relativement grand par rapport à celui des électrons fixés sur les niveaux d'hétérogénéité. En outre, la luminescence des premières fractions de seconde doit surtout résulter de rentrées d'électrons dans les propres centres de départ, ce qui doit être représenté par une loi exponentielle à un terme.

On a bien constaté, d'ailleurs, que la loi hyperbolique du second degré ne pouvait rendre compte de la totalité du déclin : la fonction n'est pas, en général, linéaire, et même elle ne peut être représentée par une suite de segments rectilignes (Nichols et Merrit, Ives et Lukiesh).

Edm. Becquerel avait aussi indiqué comme plus satisfaisante la formule empirique :

$$\mathcal{J}^m(t + c) = c$$

m dépendant de la température pour une même substance. De nombreux expérimentateurs s'en sont servi.

La forme $\mathcal{J} = At^{-\alpha}$, souvent utilisée dans ces derniers temps (Coustal ; Lewschin et A. Romanowsky), n'est qu'un cas spécial de la précédente. Elle n'est pas valable pour le début du déclin puisque, pour $t = 0$, elle donne $\mathcal{J} = \infty$. On la retrouve en admettant qu'il existe un grand nombre n de centres excités de durées de vie très variables, et que dn est inversement proportionnel au temps écoulé depuis la fin de l'excitation :

$$dn = -\frac{k}{t} n dt.$$

D'où :

$$n = ct^{-k}.$$

Par suite :

$$\mathfrak{I} = -K\frac{dn}{dt} = At^{-(k+1)} \qquad \text{avec } k > 0$$

mais on a trouvé que l'exposant $\alpha = k + 1$ pouvait être inférieur à 1, en particulier aux basses températures.

Dans le but de caractériser la vitesse du déclin par une seule constante, au moins pendant les premiers instants, G. Destriau (17) a récemment proposé la loi :

$$\mathfrak{I} = \mathfrak{I}_0 e^{-\frac{t}{\theta}}$$

où le facteur θ, lui-même fonction du temps, représente la vie moyenne résultante à l'instant t et dépend de la répartition statistique des durées de vie moyenne. Cette répartition n'étant pas connue, G. Destriau suppose une loi parabolique simple :

$$\theta^2 = kt$$

et :

$$\mathfrak{I} = \mathfrak{I}_0 e^{-c\sqrt{t}}.$$

Mais cette formule n'a été vérifiée par son auteur que pour des excitations brèves aux rayons X et pour les premiers instants de déclin.

Cette tendance à une représentation simple, qui se retrouve dans certains mémoires récents, ne pourrait se justifier que par la commodité qu'elle offre de pouvoir comparer rapidement les déclins de différentes substances à l'aide d'un petit nombre de paramètres. Pour une représentation plus précise, il faut en venir nécessairement, du fait de la complexité des phénomènes de phosphorescence, à une formule à termes multiples.

Lenard et, plus récemment, Kuppenheim (18), opérant tous deux sur un CaS(Bi) à phosphorescence très persistante, excité à saturation, ont été conduits à une expression formée d'une somme d'un grand nombre de termes exponentiels dont les coefficients dépendent de la température, du temps d'excitation, de la concentration en luminogène, etc...

Maurice Curie, admettant, comme nous l'avons vu, non pas la diversité des centres imaginée par Lenard, mais celle des modes de fixation des électrons de phosphorescence dans le réseau du diluant, arrive évidemment à la même conclusion que Lenard.

T. Muto (19) a essayé de développer en Mécanique ondulatoire des idées semblables, mais il s'est heurté, pour des modèles aussi compliqués et mal connus que les sulfures, à des difficultés insurmontables.

Remarquons enfin, avec T. Muto, que la vie moyenne dans un

certain état métastable γ doit être inversement proportionnelle au nombre de quanta thermiques ayant une énergie $h\nu = w_c - w_\gamma$, $w_c =$ énergie correspondant à une bande de conductibilité dans le réseau. Cette vie moyenne doit donc être proportionnelle à :

$$e^{\frac{\nu h}{kT}} - 1.$$

Ceci admis, et si l'on ne considère qu'une profondeur de niveau métastable, le nombre d'électrons de phosphorescence fixés sur ce niveau à l'instant t pourra être représenté par :

$$n_t = n_0 e^{-\frac{ct}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}}$$

La variation de la somme de lumière en fonction du temps sera donc donnée par une formule du même type. Pour un ensemble de niveaux métastables de diverses profondeurs, on retrouve une somme d'exponentielles.

CHAPITRE II

Dispositifs expérimentaux utilisés dans les recherches antérieures.

Les dispositifs utilisés jusqu'ici pour l'étude du déclin de la phosphorescence sont très divers. La plupart des auteurs font des observations visuelles à travers des photomètres à égalisation de plages ; quelques-uns se sont servis de cellules photoélectriques. Voici quelques brèves indications à ce sujet :

Pour les phosphorescences de courtes durées, Edm. Becquerel (1865) plaçait la substance à étudier dans son « phosphoroscope » et l'examinait à travers un photomètre à nicols.

Le dispositif ne pouvait être utilisé pour les luminescences de longues durées. Dans ce dernier cas, Edm. Becquerel juxtaposait simplement à une plage enduite de la substance phosphorescente une plage à brillance variable et connue, constituée par une feuille de papier blanc éclairée par transparence à l'aide d'une source colorée placée à distance variable de la feuille.

Entre les déterminations d'Edm. Becquerel et les études relativement récentes, de nombreux expérimentateurs ont fait des mesures

de déclin, en particulier Ch. Henry (1892), Nichols et Merrit (1906), Ives et Lukiesh (1912). Les appareils utilisés étaient généralement des photomètres à écran translucide éclairé par une source étalon placée à distance variable, de préférence à un dispositif à nicols. Nichols et Merrit ont suivi les premiers instants de déclin en utilisant un disque tournant portant une couche de substance phosphorescente.

A. A. Guntz (1925) opère avec un photomètre à écran diffusant incliné à 45° sur le plan horizontal et éclairé par une source latérale placée à distance variable ; l'écran est perforé de trous au travers desquels on aperçoit l'écran phosphorescent placé au-dessous.

Lewschin et A. Romanowski (1933) se servent d'un photomètre à cube de Lummer et coins optiques.

Pour l'étude du déclin de la phosphorescence pendant les premiers instants, Lewschin (1935) associe à ce dernier appareil un disque, sur le bord duquel est fixée une bande de la substance phosphorescente. Le disque tourne à raison de 1 tour par minute autour d'un axe horizontal ; l'excitation, pratiquement instantanée (une fraction de seconde), est produite d'une manière continue lorsque la substance passe devant un point déterminé de son plan de rotation ; l'observation se fait en un autre point du même plan. Il faut remarquer que l'excitation étant de courte durée, on se trouve par conséquent fort loin de l'excitation à saturation ; or, pour opérer dans des conditions bien déterminées, il est nécessaire d'atteindre cette excitation à refus dont l'existence a été en particulier établie avec netteté par les travaux de Lenard et de son école.

Lenard et ses collaborateurs se sont naturellement aussi occupés du déclin de la phosphorescence. Dès 1912, ils utilisent à cet effet une cellule photoélectrique au potassium ; ils ont étudié à plusieurs reprises le sulfure à luminescence violette CaS(Bi). La méthode qui leur a paru la meilleure consiste à suivre l'évolution au cours du temps de la « somme de lumière » S restant accumulée dans le sulfure. Pour cela, la substance est étalée en couche mince et insolée ; puis à un instant donné du déclin, on élève rapidement sa température à l'aide d'une platine chauffante pour obtenir en un temps suffisamment court l'émission totale de phosphorescence résiduelle ; on mesure à l'électromètre la déviation correspondant à cette émission. Ayant trouvé par une série de déterminations la forme de la courbe $S = f(t)$, on en déduit celle du déclin de la brillance : $\mathfrak{B} = -\frac{dS}{dt}$. Cette méthode n'est évidemment pas directe.

CHAPITRE III

Appareils utilisés pour les recherches faisant l'objet de ce mémoire.

J'ai recherché un dispositif répondant le mieux possible aux conditions suivantes :

1° exciter la substance jusqu'à saturation ;

2° étudier le déclin dès les premières secondes (Je décrirai plus loin un dispositif à disque tournant qui m'a permis d'étudier le déclin entre 1 et 30 secondes) ;

3° amener très rapidement l'écran de comparaison à l'égalité de brillance avec la plage phosphorescente à n'importe quel moment du déclin, même lorsque celui-ci est rapide ;

4° réaliser une homogénéité parfaite de l'éclairement de l'écran, en particulier pour les éclairements faibles ;

5° utiliser un photomètre visuel permettant l'observation directe de larges plages sans le secours d'aucune lunette plus ou moins absorbante, afin de pouvoir suivre le déclin le plus loin possible ;

6° obtenir une plage phosphorescente bien homogène et d'une étendue suffisante, sans incorporation de diluants ni de colles qui pourraient avoir une influence sur l'excitation et l'émission ;

7° juxtaposer les deux plages de telle manière qu'au moment du réglage à l'égalité d'éclairement la ligne de démarcation disparaisse totalement ;

8° connaître la valeur du facteur de transmission du photomètre pour chaque réglage effectué.

J'ai repris, en le modifiant pour le mieux adapter aux conditions énumérées, un dispositif indiqué par Maurice Curie et utilisé par A. Monteiro (20) pour étudier la phosphorescence des borates de zinc au manganèse.

La source étalon était constituée par une lampe électrique à ruban de tungstène de 20 mm. de longueur et 2,2 mm. de largeur, placée dans une ampoule en quartz ; on disposait donc d'un objet lumineux d'une assez large surface, ce qui permettait de n'utiliser que la partie centrale, d'éclat très homogène, pour la formation de l'image définitive à la sortie de l'appareil. L'intensité du courant alimentant la lampe était maintenue constante à l'aide d'un rhéostat ; l'intensité lumineuse émise par le ruban de tungstène était d'environ 200 bougies sphériques.

La lampe était logée dans une caisse en aluminium afin de réduire l'échauffement. La lumière passait par un trou circulaire ménagé

dans l'une des parois de la boîte et traversait ensuite le tube d'un collimateur à la sortie duquel le faisceau était formé de rayons parallèles.

Le faisceau était alors filtré par une combinaison d'écrans transparents « Wratten E » qui lui donnait même coloration que la lumière émise par le corps phosphorescent. Puis il traversait un premier prisme de Glazebrook, qui était mobile autour d'un axe parallèle aux rayons et entraînait dans son mouvement une alidade à vernier se déplaçant le long d'un cercle gradué en degrés. Un second prisme de Glazebrook était placé au delà du premier, sa direction privilégiée étant immobilisée dans la position verticale.

Le faisceau passait ensuite au travers d'un diaphragme demi-circulaire dont le bord rectiligne était bien net. Une lentille conver-

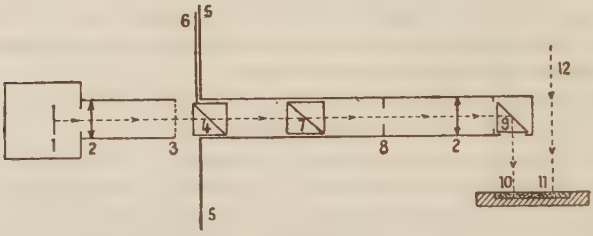

Fig. 2. — Photomètre à glazebrooks.

1. lampe du photomètre; 2, lentilles convergentes; 3, écran Wratten; 4 et 7, glazebrooks; 5, cercle gradué; 6, alidade; 8, diaphragme; 9, prisme à réflexion totale; 10, écran blanc; 11, substance phosphorescente; 12, faisceau U. V.

gente achromatique donnait de cet orifice une image, qu'un prisme à réflexion totale renvoyait sur un écran diffusant (fig. 2).

Les parois intérieures de la boîte renfermant la source et celles des tubes contenant les différents dispositifs optiques étaient soigneusement noircies.

Les avantages du glazebrook sur le nicol sont ici particulièrement nets : si les faces d'entrée et de sortie du glazebrook sont bien parallèles entre elles et normales au faisceau incident, il ne se produit pas de déplacement latéral du faisceau qui le traverse ; la rotation du cristal autour de la direction d'incidence ne modifie pas la position des rayons émergents. D'autre part, le champ de polarisation est un cône de grande ouverture, et l'orientation du plan de polarisation est la même pour des rayons de directions assez différentes : si donc le parallélisme des rayons incidents n'est pas rigoureux, on n'en obtient pas moins à la sortie du cristal un faisceau d'intensité homogène formé de rayons tous polarisés dans la même direction.

Soit $\mathfrak{I}_0$ l'intensité du faisceau lumineux tombant sur le polariseur, et θ l'angle des plans de polarisation des deux glazebrooks, l'intensité du faisceau sortant de l'analyseur est, d'après la loi de Malus, $\mathfrak{I} = \frac{\mathfrak{I}_0}{2} \cos^2 \theta$.

La sensibilité du dispositif, définie par le rapport $\frac{d\mathfrak{I}}{d\theta}$, est donc égale à $-\frac{\mathfrak{I}_0}{2} \sin^2 \theta$; elle passe par un maximum pour $\theta = 45^\circ$. La valeur de θ était connue à 1/10 de degré près, grâce au vernier solidaire du polariseur.

Je ne disposais que de glazebrooks d'environ 3 cm² de section ; cependant l'éclairement de la plage du photomètre atteignait une valeur maximum suffisante. Cet éclairement était, pour toute valeur de θ, bien homogène en tous ses points ; il diminuait d'une manière régulière et continue lorsque θ augmentait, et s'annulait rigoureusement pour $\theta = 90^\circ$.

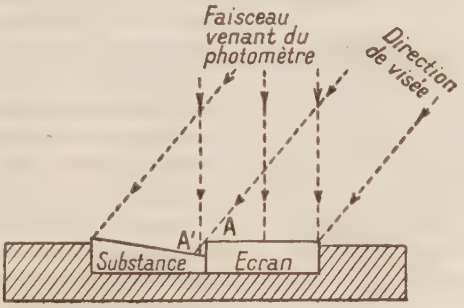

Fig. 3.

L'image donnée par le photomètre se formait sur une plaque diffusante blanche de grand albedo, en forme de demi-cercle. On l'avait obtenue par durcissement d'une pâte à grain très fin, mélange de plâtre et de magnésie délayé dans un peu d'eau. La pâte avait été introduite avant sa dessiccation dans une cavité creusée dans l'écran ; cette cavité, de forme cylindrique, d'axe perpendiculaire à l'écran, avait 35 mm. de diamètre et était partagée en deux parties égales par le plan vertical passant par son axe ; un seul des deux demi-cylindres ainsi constitués était occupé par la surface diffusante blanche dont le bord médian avait été rendu parfaitement rectiligne au moyen d'une lame de rasoir. On plaçait dans l'autre moitié de la cavité la poudre phosphorescente à étudier. Les deux plages devaient se juxtaposer rigoureusement, sans hiatus ni empiétement, le long de la ligne de démarcation, ce qui constituait un point délicat du réglage.

Un procédé d'observation qui a donné d'excellents résultats consistait à incliner *légèrement* le plan de la surface phosphorescente et la direction de visée de la manière indiquée par la figure 3 (sur laquelle les inclinaisons ont été très exagérées) ; la ligne de séparation

tion est alors la projection A′ de l'arête A sur la surface phosphorescente, et, ainsi, un très faible empiétement de l'image photométrique sur la plage voisine n'est pas vu par l'observateur.

Afin de soustraire la substance phosphorescente à toute radiation perturbatrice entre les différentes expériences consécutives, l'ensemble des deux écrans était fixé sur le fond d'une boîte dont le couvercle était muni d'un obturateur d'appareil photographique. La figure 4 représente l'ensemble du photomètre.

La rapidité du déclin dans les premiers instants et l'obligation d'éviter, pendant la succession des mesures d'une même expérience, tout éclairage et toute lecture susceptibles de fatiguer l'œil, m'ont conduit à opérer de la manière suivante :

1° *Evaluation du temps.* — Je n'ai pu disposer d'un chronographe mais le laboratoire où j'effectuais mes recherches possédant un grand nombre de chronomètres, j'en plaçais une vingtaine verticalement côte à côte dans les alvéoles d'une boîte cloisonnée ; je pouvais ainsi commander simultanément à plusieurs d'entre eux, avec une seule main. Je mettais en marche les deux premiers au moment même où j'arrêtais l'excitation ; puis, j'appuyais sur les boutons du 2e et du 3e au moment du premier réglage du photomètre, sur ceux du 3e et du 4e au deuxième réglage, etc... ; à la dernière mesure, j'arrêtais simultanément le n^e et le premier. J'obtenais de la sorte les intervalles de temps séparant les différentes mesures ; le premier chronomètre donnait le temps total et servait de témoin ; l'écart entre son indication et la somme des lectures faites sur les autres ne dépassait pas 2 o/o pendant la première heure de déclin.

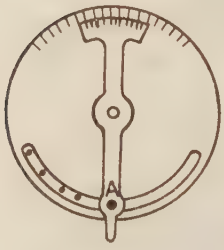

Fig. 5.

2° L'orientation du polariseur au moment d'une mesure était repérée grâce à une marque faite sur le disque par une aiguille logée en A (fig. 5), dans le levier de manœuvre de l'alidade. En appuyant sur le bouton terminant la tête de l'aiguille, on pouvait percer avec la pointe de celle ci une feuille d'aluminium de 0,1 mm. d'épaisseur fixée au disque. L'expérience terminée, on replaçait successivement l'aiguille dans les différents trous et on lisait sur le cadran les valeurs correspondantes de θ. L'aiguille étant bien guidée en A, on revenait exactement ainsi aux positions qui n'avaient pu être repérées dans l'obscurité.

La phosphorescence était excitée à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure à enveloppe de quartz placée dans une boîte. Celle-ci ne laissait passer le rayonnement que par une fenêtre recouverte d'un verre de Wood épais et très chargé en oxyde de nickel. La lampe fonctionnant en régime bas, la lumière émise ne contenait pas de radiations

rouges. La substance était placée à 75 cm. du brûleur. Dans les conditions d'irradiation, l'excitation atteignait sa valeur de saturation au bout d'un peu moins de 10 mn. pour les corps étudiés (sulfures de zinc à luminogène cuivre).

Toutes précautions avaient été prises pour réaliser pendant les mesures l'obscurité la plus complète dans la salle d'expérience et éviter les lumières parasites ; en particulier, la région voisine de l'écran était entourée de parois noires éliminant tout reflet.

Voici quelques brefs détails sur les précautions prises et les opérations effectuées lors de chaque mesure :

La lampe à ruban de tungstène du photomètre était allumée plusieurs minutes à l'avance afin de donner au filament le temps d'atteindre une température constante; la même précaution était prise pour la source excitatrice.

L'index du vernier était placé devant la division 30° (forte transmission et sensibilité élevée du photomètre) ; puis l'obscurité était faite dans la salle et l'observateur attendait une vingtaine de minutes pour reposer ses yeux. La substance était alors démasquée et irradiée pendant dix minutes. En agissant sur l'intensité lumineuse de la lampe par l'intermédiaire du rhéostat, on réalisait l'égalité d'éclairement des deux plages ; on arrêtait l'excitation par un obturateur mécanique et, simultanément, on mettait en marche les chronomètres comme il a été indiqué plus haut ; on pouvait alors procéder à la première mesure.

L'appareil permettait de faire des déterminations dès la deuxième seconde après la fin de l'irradiation et de suivre l'évolution du déclin jusqu'à un angle du photomètre égal à 89°, correspondant par conséquent à un éclairement très faible ($\cos^2\theta \neq 0{,}0003$). Le réglage du photomètre est évidemment délicat à effectuer vers la fin du déclin, mais l'extrême lenteur du déclin à ce moment permet, par contre, de faire dans cette région un grand nombre de mesures.

CHAPITRE IV

Recherche de la loi de déclin de la phosphorescence du sulfure de zinc à luminogène cuivre — ZnS(Cu).

Je me suis volontairement limité à l'étude précise du déclin de la phosphorescence d'un ZnS(Cu) à la température ordinaire. J'ai préparé ce produit selon la technique indiquée par A. A. Guntz (1). Sa teneur en cuivre était de 7.10^{-5} g. par gramme de sulfure ; l'addition fusible était constituée par un mélange en proportions égales de sulfate de sodium, de chlorure de sodium et de chlorure de baryum, cha-

cun de ces sels entrant dans la porportion de 1 o/o de sulfure. Le produit avait été calciné pendant une heure à 1100°. Il présentait une belle luminescence très persistante.

J'ai comparé les types de formules qui ont été indiqués plus haut :

1° Forme hyperbolique à un terme, de Edm. Becquerel :

$$\mathfrak{I} = A(t+a)^{-\alpha}$$

et les formes :

$$\mathfrak{I} = A(t+a)^{-2}$$
$$\mathfrak{I} = Ct^{-\gamma}$$

qui en sont des cas particuliers.

2° Dans cette même voie, j'ai essayé une forme hyperbolique à plusieurs termes du type relativement simple :

$$\mathfrak{I} = \mathfrak{I}_0 + \mathfrak{I}_1(t+a)^{-m} + \mathfrak{I}_2(t+a)^{-2m} + \ldots.$$

3° Forme exponentielle proposée dernièrement, à titre de première approximation, par G. Destriau :

$$\mathfrak{I} = \mathfrak{I}_0 e^{-k\sqrt{t}}.$$

4° Forme exponentielle à plusieurs termes du type :

$$\mathfrak{I} = B_1 e^{-k_1 t} + B_2 e^{-k_2 t} + \ldots. \qquad \text{(Lenard)}$$

Les différents coefficients numériques de ces formules étaient déterminés à l'aide de graphiques à coordonnées logarithmiques.

1. *Essai de la formule de Edm. Becquerel et des formules qui en dérivent. Emploi d'une somme de termes hyperboliques.*

Supposons vérifiée la loi proposée par Edm. Becquerel et soit, à l'instant t du déclin, θ la valeur de l'angle des plans de polarisation des glazebrooks pour l'égalité de brillance des plages du photomètre, on doit évidemment avoir :

$$\cos^2\theta = A(t+a)^{-\alpha}$$

A, a et α étant des constantes.

D'où :

$$\log\cos\theta = \tfrac{1}{2}\log A - \tfrac{\alpha}{2}\log(t+a).$$

Pour une valeur convenable de a, *log cos* θ doit donc être une fonction linéaire de *log* $(t+a)$.

Portant sur l'axe des abscisses *log* $(t+a)$ et sur l'axe des ordonnées *log cos* θ, on détermine graphiquement par essais successifs la

valeur de a pour laquelle on constate un bon alignement des points expérimentaux. La pente de la droite obtenue donne la valeur de $\frac{\alpha}{2}$ et l'ordonnée à l'origine permet de calculer A.

J'ai constaté tout d'abord que, pour le SZn(Cu) étudié, la constante a n'est pas nulle, ce qui élimine la forme : $\mathfrak{I} = Ct^{-\gamma}$ (fig. 6, a).

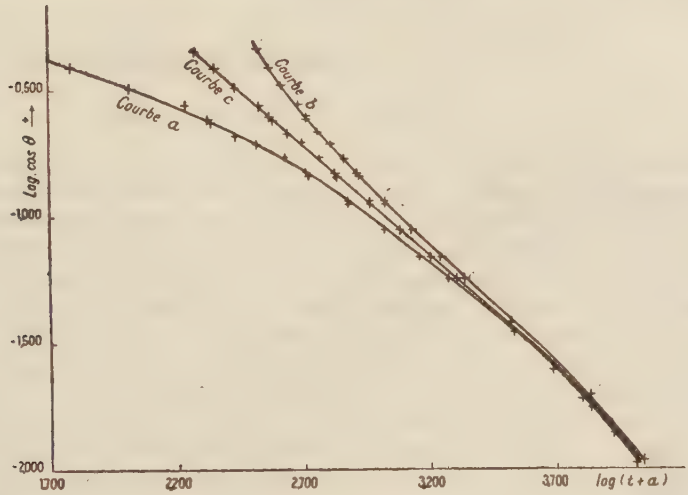

Fig. 6. — Graphiques a, b et c.

Graphique a : $a = 0$; graphique b : $a = 300$, valeur trop forte ; graphique c : $a = 160$, valeur satisfaisante. Quelle que soit la valeur attribuée à a, le graphique conserve une courbure pour les grandes valeurs de t, ce qui prouve que la correction ne doit pas porter seulement sur t.

Le déclin pendant la première demi-heure est convenablement représenté par :

$$\mathfrak{I} = A(t + a)^{-\alpha}$$

avec $a = 160$, $\alpha = 1{,}715$, $A = 1\,600$, à la température ambiante, ce qui élimine également la forme :

$$\mathfrak{I} = A(t + a)^{-2} \qquad \text{(voir fig. 6 et 7, } c\text{)}$$

Mais pour $t > 30$ minutes, le graphique présente une courbure qui ne peut être redressée par le seul choix de a. Procédant alors empiriquement, j'ai trouvé que l'alignement de l'ensemble de tous les points, y compris ceux correspondant à la fin du déclin, pouvait être très amélioré en corrigeant les valeurs de θ d'une quantité constante θ_0 (de l'ordre de 30′ à 1°, suivant les substances) déterminée par essais successifs,

comme cela a été fait pour a. Notons qu'il ne s'agit pas là d'une erreur systématique de lecture au photomètre, l'extinction étant bien réalisée pour $\theta = 90^\circ$ (fig. 7, *d*).

Enfin, pour obtenir une formule tout à fait satisfaisante, j'ai été conduit à porter en ordonnées, non pas *log cos* $(\theta - \theta_0)$, mais $-$ *log tg* $(\theta - \theta_0)$, en sorte que l'ensemble des points expérimentaux se dispose fort bien le long de la droite :

$$-\log \operatorname{tg}(\theta - \theta_0) = \tfrac{1}{2}\log A - \tfrac{\alpha}{2}\log(t + a). \qquad \text{(fig. 7, } e$$

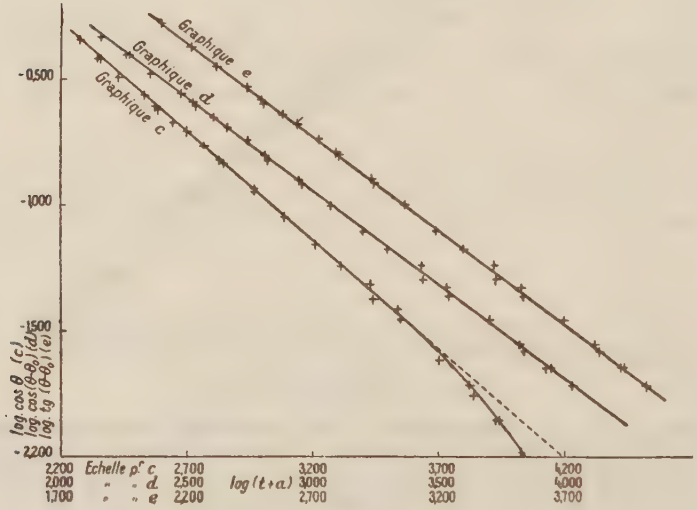

Fig. 7. — Graphiques *c*, *d* et *e*.

Partant de cette formule empirique, on peut obtenir $\cos^2\theta$, sous la forme d'une somme de termes hyperboliques et en déterminer aisément les coefficients.

En effet, en posant pour la commodité de l'écriture :

$$\operatorname{tg}(\theta - \theta_0) = x\,; \qquad \operatorname{tg}\theta_0 = k\,; \qquad \sin\theta_0 = s\,; \qquad \cos\theta_0 = c,$$

on a successivement :

$$\operatorname{tg}\theta = \operatorname{tg}[\theta_0 + (\theta - \theta_0)] = \frac{k + x}{1 - kx}$$

$$\cos^2\theta = \frac{1}{1 + \dfrac{(k+x)^2}{(1-kx)^2}} = \frac{(1-kx)^2}{(1+k^2)(1+x^2)} = c^2\,\frac{k^2x^2 - 2kx + 1}{x^2 + 1}$$

$$\cos^2\theta = c^2\left[k^2 - \frac{2k}{x} + \frac{1-k^2}{x^2} + \frac{2k}{x^3}\ldots\right] = s^2 - \frac{2cs}{x} + \frac{c^2-s^2}{x^2} + \frac{2cs}{x^3} - \frac{c^2-s^2}{x^4} - \frac{2cs}{x^5}, \text{ etc.},$$

$$\cos^2\theta = s^2 - 2cs\mathrm{A}^{\frac{1}{2}}(t+a)^{-\frac{\alpha}{2}} + (c^2-s^2)\mathrm{A}(t+a)^{-\alpha} + 2cs\mathrm{A}^{\frac{3}{2}}(t+a)^{-\frac{3\alpha}{2}} \ldots\ldots$$

qui conduit à la formule de déclin :

$$(1) \qquad \mathfrak{I} = \mathfrak{I}_0 + \mathfrak{I}_1(t+a)^{-m} + \mathfrak{I}_2(t+a)^{-2m} + \ldots$$

Remarquons bien d'ailleurs que les considérations précédentes n'ont d'autre prétention que de permettre d'obtenir commodément à partir des résultats expérimentaux les coefficients $\mathfrak{I}_0$, $\mathfrak{I}_1$, $\mathfrak{I}_2$ des différents termes d'un polynôme en $(t+a)^{-m}$ capable de représenter dans son ensemble le déclin de la phosphorescence. C'est un *procédé de calcul* auquel il ne faut pas attacher de *signification physique* réelle.

On voit donc que le déclin total ne peut être représenté par une formule à un seul terme hyperbolique, mais bien par une somme de termes hyperboliques dont le nombre, théoriquement illimité, est en pratique réduit par suite de la décroissance rapide de leurs valeurs numériques quand on s'éloigne des premiers termes.

Pour le ZnS(Cu) expérimenté, j'ai trouvé, à la température ambiante :

$$a = 100; \qquad \theta_0 = 30'; \qquad \alpha = 3/2; \qquad \mathrm{A} = 400$$

et la formule devient :

$$8.10^{-5} - 35.10^{-4}(t+100)^{-0,75} + 4.10^{2}(t+100)^{-1,50} + 140(t+100)^{-2,25} - 16.10^{4}(t+100)^{-3} - 224.10^{5}(t+100)^{-3,75} + 64.10^{6}(t+100)^{-4,52} + 3584.10^{9}(t+100)^{-5,25} - 256.10^{8}(t+100)^{6}.$$

Le tableau IV ci-après, donne les résultats de vérifications opérées à partir d'un certain nombre de points expérimentaux répartis sur l'ensemble du déclin depuis 24 secondes après la fin de l'excitation.

Au temps $t = 24$ secondes, l'intensité expérimentale est : $\mathfrak{I}_e = 0{,}214$, la formule (1) donne *avec neuf termes* la valeur $\mathfrak{I}_c = 0{,}216$, soit un écart relatif de moins de 1 o/o.

Pour $t = 516$ secondes, le calcul des trois premiers termes seulement est nécessaire.

2. *Essai de la formule à un terme en* $e^{-k\sqrt{t}}$.

De la formule :

$$\cos^2\theta = \mathfrak{I}_0 e^{-k\sqrt{t}}$$

Tableau IV

Temps t	en sec. . . .	24	62	113	173	331	516	1 046	1 862	3 250	6 404	8 359
	en min. et h. .		1 min. 02	1 min. 53	2 min. 53	5 min. 31	8 min. 36	17 min. 26	31 min. 02	54 min. 10	1 h. 46 min. 44	2 h. 19 min. 19
$\mathfrak{I}_e$		0,214	0,153	0,107	0,077	0,039	0,022	0,008	0,0033	0,0013	0,0004	0,0002
Formule à terme unique hyperbolique	$\mathfrak{I}_c$	0,209	0,152	0,107	0,076	0,039	0,022	0,008	0,0034	0,0014	0,0005	0,0003
	$\Delta = \mathfrak{I}_c - \mathfrak{I}_e$.	0,005	0,001	0	0,001	0	0	0	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
	$\varepsilon = \frac{\Delta}{\mathfrak{I}_c}$ en o/o .	2 o/o	0,9 o/o	0 o/o	1 o/o	0 o/o	0 o/o	0 o/o	4 o/o	10 o/o	20 o/o	34 o/o
Formule à somme de termes hyperboliques	$\mathfrak{I}_e$	0,216	0,155	0,108	0,077	0,039	0,022	0,008	0,0033	0,0013	0,0004	0,0002
	Δ	0,002	0,002	0,001	0	0	0	0	0	0	0	0
	ε	1 o/o	1 o/o	1 o/o	0 o/o	0 o/o	0 o/o	0 o/o	0 o/o	0 o/o	0 o/o	0 o/o

$\mathfrak{I}_e$ = intensité de phosphorescence déterminée expérimentalement ;
$\mathfrak{I}_c$ = intensité de phosphorescence donnée par la formule ;
$\Delta = |\mathfrak{I}_c - \mathfrak{I}_e|$ = écart entre les valeurs expérimentales et théoriques ;
$\varepsilon = \frac{\Delta}{\mathfrak{I}_c} \cdot 100$ = écart relatif exprimé en o/o.

on tire :

$$\log \cos \theta = \frac{1}{2} \log \mathfrak{I}_0 - \frac{k}{4{,}60} \sqrt{t}.$$

En portant $\sqrt{t}$ en abscisses et *log cos* θ en ordonnées, on devrait obtenir une droite, mais le graphique ne vérifie pas cette hypothèse ; les écarts o/o deviennent rapidement très grands (voir tableau II).

3. *Essai de la forme exponentielle à plusieurs termes à exposants proportionnels au temps.*

On peut admettre qu'au bout d'un temps suffisamment grand tous les termes de la formule sont annulés sauf un, et l'expression se réduit à :

$$B_1 e^{-k_1 t}.$$

On peut alors écrire :

$$\cos^2 \theta = B_1 e^{-k_1 t}.$$

D'où :

$$\log \cos \theta = \frac{1}{2} \log B_1 - \frac{k_1 M}{2} t$$

M étant le module de transformation des logarithmes : M = 0,4343.

En portant t en abscisses et *log cos* θ en ordonnées, la partie du graphique correspondant aux plus grandes valeurs de t se présente effectivement sous la forme d'une droite de coefficient angulaire $-\frac{k_1 M}{2}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{2} \log B_1$. On peut donc évaluer graphiquement B_1 et k_1.

Cette première série de déterminations faite, on recherche le deuxième terme exponentiel en supposant qu'un peu avant l'époque qui vient d'être considérée on peut écrire :

$$\cos^2 \theta = B_1 e^{-k_1 t} + B_2 e^{-k_2 t}.$$

D'où :

$$\log (\cos^2 \theta - B_1 e^{-k_1 t}) = \log B_2 - k_2 M t.$$

Pour des valeurs de t immédiatement inférieures aux précédentes, le logarithme du crochet doit être une fonction linéaire de t ; ce qui permet d'obtenir les valeurs de B_2 et k_2 en procédant comme pour B_1 et k_1.

On opère ainsi de proche en proche jusqu'au premier point expérimental.

Le SZn(Cu) utilisé a donné :

$$\mathfrak{I} = 15.10^{-4} e^{-2{,}5.10^{-4} t} + 90.10^{-4} e^{-8.10^{-4} t} + 520.10^{-4} e^{-26.10^{-4} t} + 1500.10^{-4} e^{-90.10^{-4} t} + 650.10^{-4} e^{-300.10^{-4} t}.$$

Tableau V

t	en sec. . .	24	62	113	173	331	516	1 046	1 862	3 250	6 404	8 359
	en min. et h.		1 min. 02	1 min. 53	2 min. 53	5 min. 31	8 min. 36	17 min. 26	31 min. 02	54 min. 10	1 h. 46 min. 44	2 h. 19 min. 19
ϑ_e		0,214	0,153	0,107	0,077	0,039	0,022	0,008	0,0033	0,0013	0,0004	0,0002
Formule en $e^{-k\sqrt{t}}$	ϑ_c . .	0,218	0,147	0,102	0,073	0,037	0,021	0,006	0,0014	0,0002	—	—
	Δ . . .	0,004	0,006	0,005	0,004	0,002	0,001	0,002	0,0020	0,0011	—	—
	ε . . .	2 o/o	4 o/o	5 o/o	5 o/o	6 o/o	6 o/o	33 o/o	136 o/o	supérieurs à 200 o/o		
Formule en Σe^{-kt}	ϑ_c . .	0,215	0,154	0,107	0,076	0,038	0,022	0,008	0,0036	0,0013	0,0004	0,0002
	Δ . . .	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0	0	0	0	0	0
	ε . . .	0,5 o/o	0,9 o/o	0 o/o	1 o/o	0 o/o	0 o/o	0 o/o	0 o/o	0 o/o	0 o/o	0 o/o

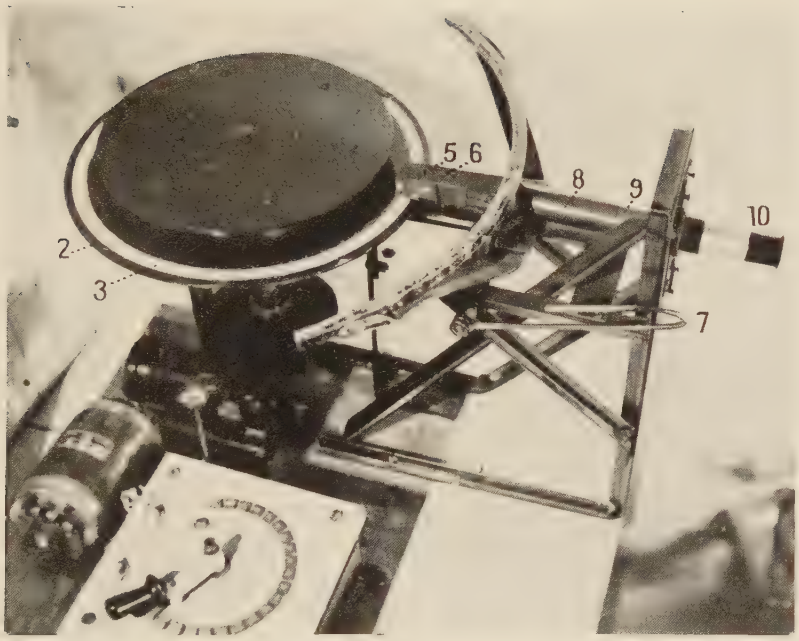

Fig. 9.
L'écran a été enlevé pour rendre visible la partie mobile
(se reporter à la légende de la fig. 8).

Multipliant tous les termes par $\frac{1}{5} \cdot 10^4$, comptant le temps en heures et notant d'abord les exponentielles à décroissances les plus rapides, on a, pour le sulfure étudié et à la température ambiante :

$$\mathfrak{I} = 130e^{-108t} + 300e^{-68,4t} + 110e^{-8,76t} + 18e^{-2,88t} + 3e^{-0,9t}.$$

On voit donc que j'ai pu limiter le type de formule aux cinq premiers termes.

Voici le tableau des résultats donnés par les points expérimentaux déjà utilisés pour les autres formules. Ce tableau contient également les valeurs obtenues par application de la formule $\mathfrak{I} = \mathfrak{I}_0 e^{-k\sqrt{t}}$ dans laquelle, pour la substance étudiée, $\mathfrak{I}_0 = 0,417$ et $k = -0,133$ (tableau V).

Conclusion.

Dans le tableau VI se trouvent rassemblés les écarts relatifs pour 100 pour les différentes formules étudiées.

Ce tableau montre d'abord que les formules à terme unique ne peuvent être utilisées qu'à titre de première comparaison des déclins des différentes substances, celles-ci étant alors caractérisées par exemple par la valeur de la constante α de la formule $A(t+a)^{-\alpha}$. Elles cessent en particulier tout à fait de convenir si l'on suit le déclin pendant un temps assez prolongé. La forme $Ct^{-\gamma}$ n'est, en outre, pas applicable au début du déclin : le graphique logarithmique ne présente une partie sensiblement rectiligne qu'en son milieu (fig. 6, *a*) : mes résultats sont donc en nette opposition avec la tendance apparue dans ces dernières années à l'utilisation de cette forme particulièrement simplifiée.

Pour une représentation plus précise, il faut en venir à une formule à termes multiples. Le type en somme d'exponentielles à exposants du premier degré en t, proposé par Lenard et ses collaborateurs, et dont la valeur a été vérifiée par eux sur un CaS(Bi), convient aussi fort bien au ZnS(Cu), ainsi qu'il résulte de mes mesures. J'ai montré que l'on peut, sans plus de difficultés dans l'établissement des formules et en arrivant à une précision au moins aussi bonne, utiliser une représentation en somme de termes hyperboliques, utilisant, il est vrai, 9 termes hyperboliques au lieu de 5 termes exponentiels.

Cependant, le type en somme d'exponentielles me paraît préférable, car il est en accord avec les théories actuellement admises pour le mécanisme du déclin de la phosphorescence, théories qui ont été rappelées plus haut; il a, en particulier, l'avantage d'indiquer, au moins grossièrement, la répartition des durées de vie au cours du déclin, les coefficients k représentant les inverses des durées de vie moyenne.

TABLEAU VI

t												
	en sec. . .	24	62	113	173	331	516	1 046	1 862	3 250	6 404	8 359
	en min. et h		1 min. 02	1 min. 53	2 min. 53	5 min. 31	8 min. 36	17 min. 26	31 min. 02	54 min. 10	1 h. 46 min. 44	2 h. 19 min. 19
$A(t+a)^{-\alpha}$ . .		2	0,9	0	1	0	0	0	4	10	20	34
$\Im_0 e^{-k\sqrt{t}}$ . . .		2	4	5	5	6	6	33	136	—	—	—
$\Sigma B_i e^{-k_i t}$ . . .		0,5	0,9	0	1	0	0	0	0	0	0	0
$\Sigma \Im_n (t+a)^{-nm}$.		1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0

Soit, en effet, au temps $t = 0$, n_0 le nombre d'électrons de phosphorescence fixés sur une certaine espèce de niveau d'énergie métastable; le nombre d'électrons existant encore dans cet état au temps t est :

$$n = n_0 e^{-kt}.$$

L'intensité de phosphorescence, due au retour de ces électrons à leur place normale, est :

$$\mathfrak{I} = -c\frac{dn}{dt} = ckn_0 e^{-kt}.$$

Au temps $t = 0$:

$$\mathfrak{I}_0 = ckn_0.$$

Donc n_0 est proportionnel à $\mathfrak{I}_0/k$, c'est-à-dire à $\mathfrak{I}_0\tau$, en appelant τ la durée de vie moyenne.

Chacun des termes exponentiels $\mathfrak{I}_0 e^{-kt}$ dont se compose l'expression de $\mathfrak{I}$ correspond à une espèce déterminée de niveau d'énergie métastable. Les coefficients k représentent les inverses des vies moyennes pour chaque niveau; et les quotients des coefficients $\mathfrak{I}_0$ par les valeurs de k correspondantes sont proportionnels aux nombres de centres des différentes espèces existant à l'instant initial du déclin.

Pour le sulfure de zinc étudié, ces nombres satisferaient, à la température ordinaire, à la répartition indiquée par le tableau VII :

Tableau VII

Répartition des centres à l'instant initial du déclin, pour le sulfure de zinc étudié.

101	centres à durée de vie moyenne	comprise	entre	10 sec. et 32 sec.
369	—	—	—	32 sec. et 50 sec.
1 000	—	—	—	50 sec. et 7 min.
527	—	—	—	7 min. et 21 min.
281	—	—	—	21 min. et 2 h. 30 min.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux de Lenard et Kuppenheim (21) pour le sulfure de calcium à luminogène bismuth. Le CaS(Bi) « normal » de Lenard, d'une très belle luminescence violette très persistante a une teneur en bismuth de $2{,}5\ 10^{-4}$ gr. par gramme de sulfure. Voici, déterminée à partir de résultats donnés par Lenard et Kuppenheim, la répartition des centres à la température ambiante :

Tableau VIII

Répartition des centres à l'instant initial du déclin, pour le CaS(Bi) « *normal* » *de Lenard.*

385	centres	de durée de vie	moyenne	comprise	entre	2 sec.	et	18 sec.
1 000	—	—	—	—		18 sec.	et	1 min.
897	—	—	—	—		1 min.	et	5 min.
779	—	—	—	—		5 min.	et	20 min.
656	—	—	—	—		20 min.	et	1 h.
508	—	—	—	—		1 h.	et	4 h.

CHAPITRE V

Etude du déclin pendant les premiers instants.

J'ai voulu compléter mon étude par l'observation du déclin pendant les premières secondes consécutives à la fin de l'irradiation. J'ai repris pour cela le dispositif de Lewschin décrit plus haut, en le modifiant de manière à réaliser la condition essentielle d'excitation des substances jusqu'à saturation.

Un disque horizontal (fig. 8 et 9) de 32 cm. de diamètre peut tourner autour de son axe, grâce à un moteur électrique dont la vitesse de rotation est réglable et peut être maintenue constante. A la partie supérieure du disque et tout le long de la périphérie est creusée une gouttière destinée à recevoir la substance phosphorescente. Celle-ci est excitée par une lampe à vapeur de mercure munie d'un verre de Wood et placée à 1 m. au-dessus du plan du disque.

Un cache horizontal escamotable, ayant la forme d'un secteur d'angle au centre égal à 90°, peut être interposé entre la lampe et la substance, à faible distance de celle-ci, qui se trouve donc soustraite à l'excitation et commence son déclin dès l'instant où elle franchit la limite de l' « ombre » portée.

Le chariot qui commande le mouvement de l'écran entraîne également un tube placé au-dessous de ce dernier et dont une extrémité porte un prisme à réflexion totale ; lorsque l'écran est en place, le prisme se trouve à très faible distance au-dessus de la substance ; la lumière émise par celle-ci et réfléchie par le prisme pénètre dans un cube de Lummer dont une des plages se trouve ainsi éclairée ; l'autre plage reçoit, en avant de la figure, le faisceau lumineux venant du photomètre à glazebrooks décrit plus haut. Le tube contenant le cube de Lummer et le prisme coulisse dans un autre à

l'extrémité duquel est fixée une lunette de Galilée permettant l'observation des plages du cube. L'axe de la lunette peut être dirigé suivant l'un quelconque des rayons du secteur. Un plateau, de diamètre inférieur à celui du plateau principal au-dessus duquel il est placé, permet de compléter l'action protectrice de l'écran escamotable.

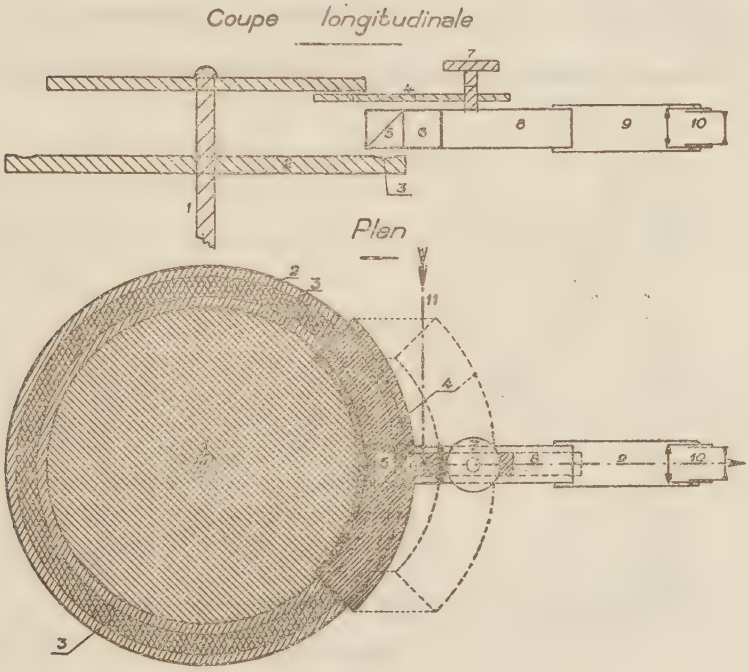

Fig. 8. — Appareil à plateau tournant.

1, axe du plateau ; 2, plateau principal ; 3, gouttière ; 4, écran escamotable ; 5, prisme à réflexion totale ; 6, cube de Lummer ; 7, commande de la partie mobile 4, 5, 6, 8 ; 8 et 9, tubes coulissant l'un dans l'autre ; 10, lunette d'observation ; 11, direction du faisceau sortant du photomètre.

On opérait de la façon suivante :

L'écran étant placé en retrait et la substance se trouvant ainsi entièrement découverte, on met le plateau en mouvement et on irradie, dans les conditions indiquées, pendant 10 minutes, temps nécessaire pour arriver à la saturation. Puis, à l'aide d'un levier approprié, on amène simultanément le prisme au-dessus de la substance et l'écran dans sa position efficace. La substance continue à recevoir l'irradiation U. V. dans toute sa partie découverte, dès

qu'elle passe sous l'écran elle commence son déclin ; tous les éléments de sa surface sont au même stade de ce déclin lorsqu'ils passent sous le prisme à réflexion totale, à condition que le mouvement de rotation du plateau soit uniforme. En pratique, la vitesse de rotation était de l'ordre de 1 tour/minute ; l'observateur disposait donc de tout le temps nécessaire pour agir sur le réglage du photomètre et amener à l'égalité d'éclairement les plages du cube de Lummer.

L'appareil a permis d'étudier le déclin à partir de la deuxième

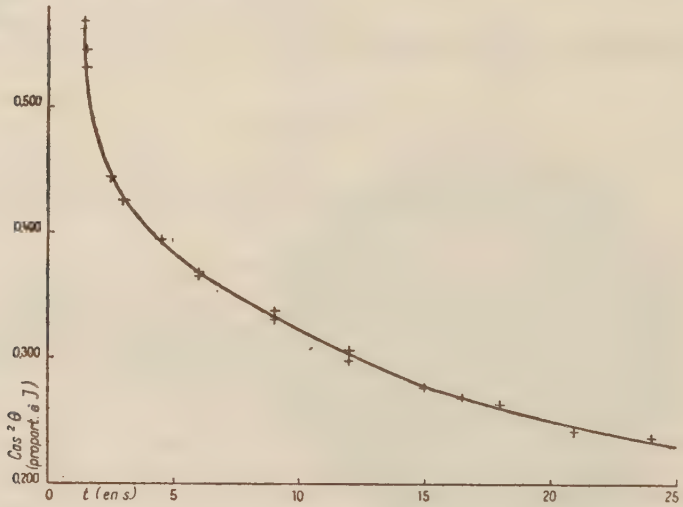

Fig. 10.

seconde et jusqu'à 30 secondes ; la figure 10 reproduit la courbe déduite des résultats obtenus.

La formule en somme d'exponentielles donnée plus haut est encore applicable ici ; l'adjonction d'un seul terme paraît suffisante (6e terme). Sa valeur est :

$$6761 . 10^{-4} e^{-1727.10^{-4} t}$$

ou :

$$135{,}2 e^{-621{,}7\, t}$$

par changement d'unités comme il a été indiqué plus haut, et il correspond à 19 centres de durée de vie moyenne comprise entre 2 et 7 secondes, ce qui permet de compléter le tableau VII de la page 35 :

TABLEAU VII *(bis)*

Nombre de centres	Durée de vie moyenne comprise entre	Moyenne des durées de vie moyenne de ces centres
19	2 sec. et 7 sec.	4,7 sec.
101	10 sec. et 32 sec.	21 sec.
369	32 sec. et 50 sec.	41 sec.
1 000	50 sec. et 7 min.	3 min. 55 sec.
527	7 min. et 21 min.	14 min.
281	21 min. et 2 h. 30 min.	1 h. 25 min.

Rappelons que l'on obtient pour le CaS(Bi) de Lenard la répartition suivante :

TABLEAU VIII *(bis)*

Nombre de centres	Durée de vie moyenne comprise entre	Moyenne des durées de vie moyenne de ces centres
385	2 sec. et 18 sec.	10 sec.
1 000	18 sec. et 1 min.	39 sec.
897	1 min. et 5 min.	3 min.
779	5 min. et 20 min.	12 min. 30 sec.
659	20 min. et 1 h.	40 min.
508	1 h. et 4 h.	2 h. 30 min.

CHAPITRE VI

Répartition des centres d'après leur vie moyenne.

Les tableaux précédents permettent de tracer des graphiques (fig. 11) faisant apparaître la répartition des centres en fonction de la valeur moyenne des durées de vie moyenne de chaque groupe de centre. On voit que pour les deux substances dont il est question, ce ne sont pas les « centres phosphorescents » à durées de vie les plus courtes qui sont les plus nombreux, mais ceux dont les durées de vie sont de l'ordre de quelques minutes. D'une manière plus précise, ce ne sont pas les niveaux discrets de fixation momentanée des électrons de phosphorescence de moindre énergie qui sont les plus nombreux.

La distribution autour de ces valeurs maxima a une allure statistique (*).

On devrait pouvoir atteindre la valeur des quanta $h\nu$ correspondant à ces maxima en suivant une méthode analogue à celle utilisée pour le calcul des énergies w intervenant dans la conductibilité des corps semi-conducteurs ; dans les deux cas, en effet, on est conduit à des expressions de même forme.

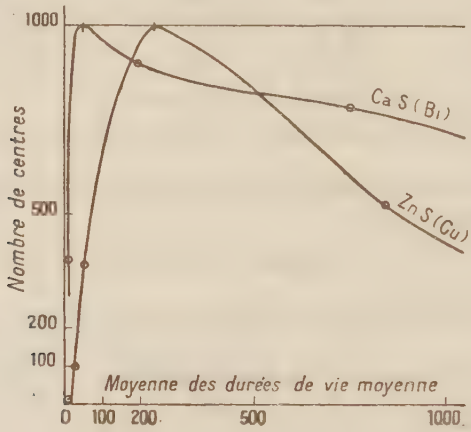

Fig. 11.

On sait que pour les corps semi-conducteurs la conductibilité σ est donnée par la formule :

$$\sigma = Ae^{-\frac{w}{KT}}$$

dans laquelle A est une constante, $K = \frac{R}{N}$ est la constante de Boltzmann, T la température absolue et w l'énergie séparant les niveaux de l'atome étranger (responsable de la conductibilité) de la base de la bande de conductibilité.

(*) Dans les schémas habituels de phosphorescence faisant intervenir une des bandes supérieures à niveaux énergétiques communs du réseau, ces considérations sont encore valables si l'on envisage que le nombre d'électrons présents à chaque instant dans cette bande doit rester très faible (sauf dans les premiers instants du déclin, c'est-à-dire pour la luminescence brève non envisagée ici). Ce nombre est d'ailleurs principalement fixé par la température ; sa variation à température constante peut être tenue pour négligeable : à chaque électron porté dans la bande correspond alors un quantum lumineux, s'il n'y a pas de processus important de retour non lumineux au centre luminogène.

La formule précédente donne :

$$\text{Log}\,\sigma = \log A - \frac{w}{KT}$$

ce qui montre que Log σ est une fonction linéaire de $\frac{1}{KT}$, le coefficient angulaire de la droite représentant $-w$. On utilise cette remarque pour déterminer graphiquement w. On obtient souvent, d'ailleurs, plusieurs tronçons de droites.

D'autre part, on peut admettre que la vie moyenne d'un atome dans un certain état métastable est donnée par la formule de T. Muto :

$$\tau = A(e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1)$$

(voir plus haut, chap. I[er]).

Pour les quanta infra-rouges et à la température ordinaire, $e^{\frac{h\nu}{KT}}$ est de l'ordre de 50 et la formule se réduit pratiquement à :

$$\tau = Ae^{\frac{h\nu}{KT}}.$$

La vie moyenne correspondant au maximum de la courbe précédente (centres les plus nombreux) devrait se déplacer suivant la même loi et une détermination graphique du même genre que la précédente permettrait d'atteindre $h\nu$.

La détermination directe de $h\nu$ pour l'action accélératrice infra-rouge est rendue difficile par le fait de la coexistence de l'action extinctrice. Pour le sulfure de zinc, le maximum de l'effet d'accélération paraît être au voisinage de 1,2 μ, et équivaut, par conséquent, sensiblement à 1 électron-volt, profondeur du niveau momentané correspondant.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Luminescence de la Faculté des Sciences de Paris (Service du P. C. B.), sous la bienveillante direction de M. le Professeur Maurice Curie, auprès duquel j'ai toujours trouvé les conseils les plus précieux. Qu'il me permette de lui exprimer ici mes sentiments de profonde et sincère reconnaissance.

Je dois également remercier M. G. Destriau pour les avis autorisés dont il m'a fait bénéficier.

Je tiens à dire enfin toute ma gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique qui, en me nommant Attaché de Recherches, a grandement facilité l'achèvement de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. A. Guntz. — *Thèse Paris* (1925).
2. Lenard. — *Handbuch der Exper. Phys.*, **1**, 351.
3. R. Coustal. — *Thèse Paris* (1931).
4. Voir en particulier N. Riehl. — Constitution du SZn phosphorescent et d'autres luminophores. *Ann. der Phys.*, **29** (1937), 636.
5. M. Curie et J. Saddy. — *C. R.*, **194** (1932), 2040.
6. R. Tomaschek. — *Ann. der Phys.*, **75** (1924), 109 et 561.
7. S. Rothschild. — *Naturwissenschaften*, **47** (1932), 850.
8. Voir en particulier : M. Curie. — Excitation de la luminescence des sulfures par transfert d'activation. *Cahiers de Phys.*, **21** (1944), 12.
9. A. H. Wilson. — *Proceed. Roy. Soc.*, **133** (1931), 458 ; **134** (1931), 277.
10. J. Perrin. — *C. R.*, **184** (1927), 1097.
11. Maurice Curie. — *Thèse Paris* (1923).
12. Edm. Becquerel. — *La Lumière*, Paris (1868).
13. Wiedemann et G. C. Schmidt. — *Ann. der Phys.* (1895).
14. A. Debierne. — *C. R.* (1906).
15. Voir en particulier : F. Perrin. — *Fluorescence*, dans n° XXII des *Actualités Scientifiques*, Hermann, Paris (1931).
16. P. Lenard et Sem. Seeland. — *Ann. der Phys.*, **28** (1909), 476.
17. G. Destriau. — *Journ. de Phys.* [4], **2** (1943), 32.
18. Kuppenheim. — *Ann. der Phys.*, **70** (1923), 81 et 113.
19. T. Muto. — *Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Research* Tokyo, (1935), 613 ; (1936), 614.
20. A. Monteiro. — *Thèse Lisbonne* (1938).
21. Voir *Handbuch für exper. Phys.*, **1** (1928), 188.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La structure en mosaïque des cristaux.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 novembre 1946.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. ROUSSY

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 619, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 697. — 7-1947.